

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. April 2002 (18.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/30994 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08F 2/44, C08G 85/00**
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/11739**
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Oktober 2001 (10.10.2001)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 50 961.4 13. Oktober 2000 (13.10.2000) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **SACHTLEBEN CHEMIE GMBH [DE/DE]; Dr. Rudolf-Sachtleben-Strasse 4, 47198 Duisburg (DE).**
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **MEYERS, Franz [DE/US]; 8925 Arbor-Grove-Lane, Charlotte, NC 28277 (US). KASTNER, Jürgen [DE/DE]; Am Dornbusch 12, 44803 Bochum (DE). WEDLER, Michael [DE/DE]; Jordingstrasse 1, 47119 Duisburg (DE). WEISER, Peter [DE/DE]; Gartenstrasse 6, 47179 Duisburg (DE).**
- (74) Anwälte: **UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patente, Marken & Lizenzen, 53839 Troisdorf (DE).**

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- insgesamt in elektronischer Form (mit Ausnahme des Kopfbogens); auf Antrag vom Internationalen Büro erhältlich

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR ADDING INORGANIC ADDITIVES TO POLYMER RAW MATERIAL BEFORE POLYMER FORMATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ZUGABE VON ANORGANISCHEN ADDITIVEN ZU POLYMERROHSTOFFEN VOR DER POLYMERBILDUNG

**WO 02/30994 A1**

(57) Abstract: The invention relates to a method for adding inorganic additives to polymer raw materials before polymer formation. According to the invention, a powdery additive which contains the inorganic particles having a maximum particle size of  $\frac{1}{4} \mu\text{m}$  in a matrix of an organic substance in a finely distributed manner embedded therein. The organic substance comprises one or more of the following materials: polyols, polyglycols, polyethers, dicarboxylic acids and derivates thereof, AH salt, caprolactame, paraffin, phosphoric acid esters, hydroxy carboxylic acid esters and cellulose, which are added the raw material from which the polymer is produced.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Zugabe von anorganischen Additiven zu Polymerrohstoffen vor der Polymerbildung, bei dem ein pulverförmiges Additiv, welches die anorganischen Feststoffteilchen mit einer maximalen Korngröße von  $1 \mu\text{m}$  feinverteilt in einer Matrix aus einer organischen Substanz eingebettet enthält, wobei die organische Substanz besteht aus einem oder mehreren der Stoffe Polyole, Polyglycole, Polyether, Dicarbonsäuren und deren Derivate, AH-Salz, Caprolactam, Paraffine, Phosphorsäureester, Hydroxycarboxylic Acid Esters und Cellulose, zu den Rohstoffen, aus denen das Polymer hergestellt wird, zugegeben wird.

## Verfahren zur Zugabe von anorganischen Additiven zu Polymerrohstoffen vor der Polymerbildung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Zugabe von anorganischen Additiven zu Polymerrohstoffen vor der Polymerbildung.

- 5    Zur Modifizierung von Polymeren, insbesondere sind hier Polyester, Polyamid 6 und Polyamid 6.6 zu nennen, werden unterschiedliche funktionelle anorganische Additive eingesetzt. Durch diese Additive können die entsprechenden Polymere in Bezug auf Verarbeitungs-, optische und anwendungstechnische Eigenschaften verändert werden. In der Synthesefaserindustrie werden z.B. Mattierungsmittel verwendet, um  
10   den vor allem für die textilen Fasern unerwünschten speckigen Glanz und die Transparenz der Polymere zu vermeiden. Eingesetzt werden hierzu Mikrokristalle aus Titandioxid  $TiO_2$  oder Zinksulfid ZnS. Der Einsatz dieser Mikrokristalle erzeugt zudem eine Oberflächenstruktur auf den Synthesefasern, die die die Verarbeitungseigenschaften bzgl. der Friktion des Fadens an  
15   Fadenführungselementen und des Fadenlaufs während der Verspinnung und Verstreckung positiv beeinflussen. Zu diesem Zweck können aber auch Mikrokristalle aus nachbehandeltem Bariumsulfat  $BaSO_4$  verwendet werden, die gegenüber  $TiO_2$  und ZnS aber nicht zur Mattierung der Polymeren führen. Ein anderes Beispiel ist der Einsatz von Nanokristallen aus Titandioxid, um Polymere mit UV-schützenden  
20   Eigenschaften herzustellen.

Damit die mit den einzelnen Additiven erzielbaren gewünschten Effekte deutlich werden können, ist der Technologie der Zugabe der Additive zum Polymer besondere Bedeutung zuzumessen. Prinzipiell gibt es hier drei Zugabemöglichkeiten:

1.   Zugabe der Additive zu den Rohstoffen für die Polymerherstellung, d.h. vor der  
25   eigentlichen Polymerbildung
2.   Zugabe der Additive während des Polymerbildungsprozesses

3. Zugabe der Additive zur fertigen Polymerschmelze, d.h. nach Beendigung des Kettenwachstums

Nach dem Stand der Technik erfolgt die Zugabe der anorganischen Additive zur Modifizierung von Polymeren fast ausschließlich nach den Zugabemöglichkeiten 2 und 3 (Ausnahme: Katalysatoren für die Polymerbildung). Zum Beispiel erfolgt bei der Herstellung von Synthesefasern die Zugabe der TiO<sub>2</sub>-Pigmente/Mikrokristalle in den Prozess in Form einer wässrigen oder organischen Suspension (Slurry) in einem frühen Stadium vor der Polymerisationsreaktion (Zugabemöglichkeit 2). Auch BaSO<sub>4</sub>-Additive oder Nanokristalle von TiO<sub>2</sub> werden auf diesem Wege in ein Polymer eingetragen.

Die Zugabemöglichkeit 2 (Zugabe einer Additiv-Suspension während des Polymerbildungsprozesses) ergab bisher in vielen Fällen die besten Polymerqualitäten in Bezug auf Weiterverarbeitbarkeit und sonstige Eigenschaften der hergestellten Polymere. Der Polymerhersteller muss aber einen erheblichen technischen und personellen Aufwand betreiben, um die Additiv-Suspensionen für den Einsatz vorzubereiten. Dazu zählen die Schritte Dispergierung der Additiv-Partikel im Suspensionsmedium, Abtrennung der Grobkornfraktionen und Vermeidung von Reflockulation in der Suspension. Zudem ist darauf zu achten, dass es bei der Zugabe der vorbereiteten Suspension in den Massestrom nicht zu Flockulationseffekten kommt, die durch Wechselwirkungen mit anderen Additiven oder durch Temperatureinflüsse (kalte Suspension < 50 °C wird in heißen Massestrom > 200 °C gegeben) auftreten können.

Die Möglichkeit 3 (Zugabe der Additive zur fertigen Polymerschmelze, auch Schmelzemodifizierungsverfahren oder Schmelzemattierungsverfahren genannt) ist z.B. in der DE 4039857 C2 beschrieben. Das Schmelzemodifizierungsverfahren weist jedoch folgende Nachteile auf:

Die Additive (anorganische Feststoffteilchen) werden als Pulver in die fertige Polymerschmelze eingearbeitet. Zur Einstellung des gewünschten Feststoffgehaltes im Polymer ist vor allem eine gleichmäßige Pulverdosierung notwendig.

- 3 -

Voraussetzung dafür ist eine gute bis sehr gute Fließfähigkeit der Pulver. Die eingesetzten Pulver auf Basis von TiO<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub> und ZnS zeigen alle schlechten Fließfähigkeiten und können im Pulverzuführungssystem zu unerwünschter Brücken- und Schachtbildung führen. Es wurde gefunden (Messungen mit einem  
5 Ringschergerät), dass diese Pulver als sehr kohäsiv bis nicht fließend einzustufen sind. Deshalb ist bei der Dosierung dieser Pulver mit erheblichen Dosierschwankungen zu rechnen, die aufgrund der damit verbundenen Feststoffkonzentrationsabweichungen zu beträchtlichen Mengen nicht spezifikationsgerechten Produktes führen würden.

10 Damit die Eigenschaften der Additive im Polymer voll zur Geltung kommen können, ist eine sehr gute und gleichmäßige Verteilung der einzelnen Partikel im Polymer erforderlich. Die Dispergierung der Pulver bei den verschiedenen Schmelzemodifizierungsverfahren und bei der Herstellung von Masterbatchen erfolgt in speziell ausgelegten Extrudern. Die Dispergierbarkeit der eingesetzten Pulver  
15 muss so gut sein, dass die Scherkräfte in diesen Extrudern ausreichen, um die erforderliche Partikelgrößenverteilung im Polymeren zu erzielen. Die nach dem Stand der Technik eingesetzten Pulver auf Basis von TiO<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub> und ZnS liegen in der Lieferform in agglomerierte Form vor, d.h. es müssen starke Scherkräfte aufgewendet werden, um diese Agglomerate zu zerschlagen und optimal zu  
20 verteilen. Gegenüber der konventionellen Additivzugabe über Additiv-Suspensionen während des Polymerbildungsprozesses (Zugabemöglichkeit 2) ergeben die beschriebenen Schmelzemodifizierungsverfahren in Bezug auf Partikelverteilung qualitativ schlechtere Polymerprodukte, weil die Scherkräfte zur Dispergierung der Additiv-Suspensionen durch geeignete Wahl der Dispergiermaschinen höher sind als  
25 in Extrudern oder Knetern.

Bei der Weiterverarbeitung der hergestellten Polymere spielt der Anteil an zu groben Additivpartikeln eine qualitätsrelevante Rolle. Diese Partikel führen z.B. bei der Herstellung von Synthesefasern durch Verspinnung und Verstreckung zu einer erhöhten Anzahl an unerwünschten Fadenbrüchen. Gleichzeitig wird auch die  
30 Standzeit von Polymerfiltern und Spinpack-Filtern herabgesetzt. Bei der Herstellung von Additiv-Suspensionen für die Zugabe während des Polymerbildungsprozesses

- 4 -

(Zugabemöglichkeit 2) lassen sich diese durch Dispergierung nicht zerschlagenen Grobpartikel durch Zentrifugation, Sedimentation und/oder Filtration aus der niedrigviskosen Suspension entfernen. Nach der Dispergierung im Extruder (Zugabemöglichkeit 3) lassen sich die noch verbleibenden Grobpartikel nicht mehr

5 abtrennen, da in diesen hochviskosen Polymerschmelzen die erforderlichen Filterfeinheiten nicht erreicht werden können. Das heißt, die nach dem Stand der Technik eingesetzten Pulver auf Basis von TiO<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub> und ZnS haben auch nach der Dispergierung im Extruder einen unerwünschten Grobanteil, der die Qualität der Polymerendprodukte negativ beeinflusst.



10 Aufgrund dieser Nachteile hat sich das Schmelzmodifizierungsverfahren in der Praxis bisher kaum durchsetzen können.

Die Zugabe von Additiv-Suspensionen zu den Polymerrohstoffen bzw. zu deren Zubereitungen (Zugabemöglichkeit 1) hat gegenüber der Zugabemöglichkeit 2 erhebliche Nachteile in Bezug auf Verteilungsgrad der Additive im späteren Polymer.

15 Viele der genannten anorganischen Additive – insbesonders TiO<sub>2</sub> – haben im sauren Bereich nur eine geringe Stabilität gegen Flockulation. Da bei der Herstellung von Polyester und Polyamid die Rohstoffe bzw. anfängliche Zwischenprodukte noch eine erhebliche Anzahl an freien Säuregruppen enthalten, kommt es bei dieser Zugabemöglichkeit zu unerwünschten Reagglomerationen. Das heißt, die gute  
20 Dispergierung der Partikel in der Suspension kann nicht ins Polymere hinein beibehalten werden. Aus diesem Grunde hat sich die Zugabe von Additiv-Suspensionen zu den Polymerrohstoffen bzw. zu deren Zubereitungen in der Praxis nicht durchgesetzt.

25 Die Zugabe von Pulvern auf Basis von TiO<sub>2</sub> oder BaSO<sub>4</sub> zu den Rohstoffen bzw. deren Zubereitungen (ebenfalls Zugabemöglichkeit 1) führt nicht zu den gewünschten Polymerqualitäten und –eigenschaften, da die Scherkräfte, die während des anschließenden Polymerherstellprozesses wirken, nicht ausreichen, um die Agglomerate und Flockulate, die zwangsläufig in den zugesetzten Pulvern vorkommen, im Massestrom zu dispergieren und homogen im Polymer zu verteilen.  
30 Diese Verfahrensvariante ist deshalb ebenfalls nicht praktikabel.

- Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen und insbesondere ein Verfahren zur Modifizierung von Polymeren durch feinteilige anorganische Feststoffteilchen zu schaffen, das eine ausreichend genaue Dosierung der zuzugebenden Additive erlaubt und das eine homogene Verteilung der Additive
- 5 ohne unerwünschten Grobanteil im erhaltenen Polymer gewährleistet, ohne dass die Additive vom Polymerhersteller in besonderer Weise vorbereitet werden müssen.

(0000) 0000 0000

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Zugabe von anorganischen Additiven zu Polymerrohstoffen vor der Polymerbildung.

bei dem ein pulverförmiges Additiv,

- 10 welches die anorganischen Feststoffteilchen mit einer maximalen Korngröße von 1 µm feinverteilt in einer Matrix aus einer organischen Substanz eingebettet enthält, wobei die organische Substanz einen oder mehrere der Stoffe Polyole, Polyglycole, Polyether, Dicarbonsäuren und deren Derivate, AH-Salz (Nylonsalz, aus Adipinsäure und Hexamethylendiamin), Caprolactam, Paraffine, Phosphorsäureester,
- 15 Hydroxycarbonsäureester und Cellulose enthält,

zu den Rohstoffen, aus denen das Polymer hergestellt wird, zugegeben wird (Zugabemöglichkeit 1).

Die Herstellung der pulverförmigen Additive (Präparationsmittel, Mattierungsadditive) ist in der WO 00/14165 oder auch in der WO 00/14153 beschrieben. Die

20 Präparationsmittel (Mattierungsadditive, pulverförmige Additive) für die Weiterverarbeitung in synthetischen Polymeren, bestehend aus feinteiligen anorganischen Festkörpern, ausgewählt aus Pigmenten und/oder Füllstoffen, sind in einem Trägermaterial, ausgewählt aus wenigstens einer der organischen Substanzen Polyole, Polyglycole, Polyether, Dicarbonsäuren und deren Derivate, AH-Salz,

25 Caprolactam, Paraffine, Phosphorsäureester, Hydroxycarbonsäureester und Cellulose feinverteilt eingebettet. Feinverteilt heißt, dass die Feststoffteilchen in nicht agglomerierter Form in einer organischen Matrix vorliegen. Zur Herstellung dieser pulverförmigen Additive werden in einer wässrigen Vormischung, welche die

organische Substanz in einer solchen Menge enthält, dass der Anteil der organischen Substanz 0,2 bis 50 Gew.-% (bezogen auf den anorganischen Festkörper-Gehalt des fertigen pulverförmigen Additivs) beträgt, 20 bis 60 Gew.-% (bezogen auf den Gesamtansatz der wässrigen Vormischung) der anorganischen Festkörper 5 dispergiert, dann wird die Dispersion auf eine mittlere Korngröße  $d_{50}$  von 0,2 bis 0,5 µm nassgemahlen, der Überkornanteil von > 1 µm aus der Suspension entfernt und die Suspension getrocknet. Die erhaltenen pulverförmigen Additive haben eine mittlere Partikelgröße von bis zu 100 µm.

Es wurde gefunden, dass sich diese pulverförmigen Additive aufgrund ihrer sehr 10 guten Fließfähigkeit (im Gegensatz zu bisher zur Verfügung stehenden feingemahlenen Pulvem) entsprechend gut dosieren lassen.

Da die anorganischen Feststoffteilchen in der für die späteren Anwendung geeigneten Partikelgröße (z.B. 0,3 µm TiO<sub>2</sub> Mikrokristalle für die Mattierung von Synthesefasern) in den pulverförmigen Additiven in der organischen Matrix feinverteilt 15 und in nichtagglomerierter Form eingebettet sind, müssen sie nur noch durch Schmelzen/Auflösen der organischen Matrix unter Einsatz von schwachen Scherkräften im Massestrom freigesetzt und homogen verteilt werden. Die entsprechenden Pulver können vom Polymerhersteller ohne spezielle Vorbereitung in der Polymerherstellung verwendet werden, ohne dass es zu Qualitätseinbußen 20 gegenüber einem Verfahren nach dem Stand der Technik (Zugabemöglichkeit 2) kommt. Praktisch bedeutet dies, dass durch die feinere Verteilung der Additive deren Leistungsoptimum (Mattierungsgrad, UV-Schutz usw.) schon bei einer im Vergleich zum Stand der Technik niedrigeren Einsatzmenge erreicht wird.

Konkret kann die Zugabe der pulverförmigen Additive wie folgt vorgenommen 25 werden:

Für Polyester (Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polytrimethylenterephthalat (PTT)):

- 7 -

- Zugabe als Pulver zur Paste, bestehend aus Terephthalsäure (PTA), Diolkomponente (Ethylenglykol, 1,4-Butandiol oder 1,3-Propandiol) und schon veresterten Zwischenprodukten (PTA-Verfahren).
- Zugabe als Pulver in den Aufschmelzbehälter, in dem Dimethylterephthalat (DMT) für des DMT-Verfahren aufgeschmolzen wird.

Für Polyamid (PA):

- Zugabe als Pulver zur AH-Salz-Lösung (adipinsaures Hexamethylendiamin oder Hexamethylenammoniumadipat) zur Herstellung von PA 6.6.
- Zugabe als Pulver in den Aufschmelzbehälter, in dem Caprolactam für die Herstellung von PA 6, aufgeschmolzen wird.

Durch die spezielle Ausgestaltung der erfindungsgemäß verwendeten Additive (Einbettung in eine polymerverträgliche organische Matrix) werden die für die angestrebten Polymereigenschaften wichtigen Feststoffteilchen nach und nach freigesetzt, so dass die Flockulationsneigung im System minimiert werden kann. Da die Zugabe der Pulver ohne Temperaturdifferenz zum Rohstoffsysten erfolgen kann, wird die Flockulationsneigung zusätzlich unterdrückt.

Bevorzugt enthalten die anorganischen Feststoffteilchen TiO<sub>2</sub>, und/oder BaSO<sub>4</sub>, wobei die Feststoffteilchen auch nachbehandelt sein können.

- Bevorzugt enthält die organische Substanz Antioxidantien (z.B. Butylhydroxyanisol oder Hydroxyanisol) in einer Menge von bis zu 0,5 Gew.-% (bezogen auf die Menge organische Substanz). Die organische Substanz kann weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Bevorzugt enthält die organische Substanz mindestens 98 Gew.-% Polyethylenglycol oder AH-Salz oder Caprolactam, besonders bevorzugt besteht die organische Substanz aus Polyethylenglycol oder AH-Salz oder Caprolactam und bis zu 0,5 Gew.-% eines Antioxidans.

Als Polymer wird bevorzugt Polyester oder Polyamid 6 oder Polyamid 6,6 verwendet.

Folgende pulverförmigen Additivzusammensetzungen werden für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt verwendet:

Feststoff	Gew.-%	Organische Substanz	Gew.-%	Einsatz für Herstellung von
TiO <sub>2</sub>	50 – 99,8	Polyethylenglykol	0,2 – 50	Polyester
TiO <sub>2</sub>	50 – 99,8	Caprolactam	0,2 – 50	Polyamid
BaSO <sub>4</sub>	50 – 99,8	Polyethylenglykol	0,2 – 50	Polyester
BaSO <sub>4</sub>	50 – 99,8	Caprolactam	0,2 – 50	Polyamid

- 5 Besonders bevorzugt sind pulverförmige Additive mit 75 bis 85 Gew-% anorganischem Feststoff und 15 bis 25 Gew.-% organischer Substanz. Eine bevorzugte mittlere Korngröße  $d_{50}$  des anorganischen Feststoffes, der in die organische Substanz eingebettet ist, beträgt 0,25 bis 0,45 µm.

- Aus einem anorganische Feststoffteilchen enthaltenden Polyester, bzw. Polyamid,  
10 welcher, bzw. welches unter erfindungsgemäßer Verwendung der pulverförmigen Additive hergestellt wurde, lassen sich Polyesterfasern und Polyesterfilme, bzw. Polyamidfasern und Polyamidfilme herstellen, die ebenfalls die anorganischen Feststoffteilchen enthalten.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Zugabe von anorganischen Additiven zu Polymerrohstoffen vor der Polymerbildung, dadurch gekennzeichnet, dass  
ein pulverförmiges Additiv,  
welches die anorganischen Feststoffteilchen mit einer maximalen Korngröße von 1 µm feinverteilt in einer Matrix aus einer organischen Substanz eingebettet enthält,  
wobei die organische Substanz besteht aus einem oder mehreren der Stoffe Polyole, Polyglycole, Polyether, Dicarbonsäuren und deren Derivate, AH-Salz, Caprolactam, Paraffine, Phosphorsäureester, Hydroxycarbonsäureester und Cellulose,  
zu den Rohstoffen, aus denen das Polymer hergestellt wird, zugegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Feststoffteilchen enthalten  $TiO_2$ , und/oder  $BaSO_4$ , wobei die Feststoffteilchen auch nachbehandelt sein können.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Substanz aus Polyethylenglycol oder AH-Salz oder Caprolactam und bis zu 0,5 Gew.-% eines Antioxidans besteht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymer Polyester oder Polyamid 6 oder Polyamid 6.6 hergestellt wird.

- 10 -

5. Polymer, enthaltend anorganische Feststoffteilchen, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer hergestellt wird nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4.
6. Polyester, enthaltend anorganische Feststoffteilchen, dadurch gekennzeichnet, 5 dass der Polyester hergestellt wird nach einem Verfahren gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 4.
7. Polyesterfaser oder Polyesterfilm, enthaltend anorganische Feststoffteilchen, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyesterfaser oder der Polyesterfilm hergestellt wird aus einem Polyester gemäß Anspruch 6.
- 10 8. Polyamid, enthaltend anorganische Feststoffteilchen, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid hergestellt wird nach einem Verfahren gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 4.
9. Polyamidfaser oder Polyesterfilm, enthaltend anorganische Feststoffteilchen, 15 dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamidfaser oder der Polyesterfilm hergestellt wird aus einem Polyamid gemäß Anspruch 8.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/11739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C08F2/44 C08G85/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C08F C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94 18270 A (BLANCO GMBH & CO KG) 18 August 1994 (1994-08-18) claims 1-16	1-9
X	DE 15 70 933 A (MONSANTO CO.) 5 February 1970 (1970-02-05) page 6, paragraph 3 -page 7, paragraph 7 example 1 claims 1-17	1-16



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the International search report
28 February 2002	11/03/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Siemens, T

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/11739

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9418270	A	18-08-1994	DE	4304494 A1		18-08-1994
			AT	169322 T		15-08-1998
			DE	59406618 D1		10-09-1998
			WO	9418270 A1		18-08-1994
			EP	0683806 A1		29-11-1995
			ES	2121185 T3		16-11-1998
DE 1570933	A	05-02-1970	US	3344107 A		26-09-1967
			BE	657239 A		17-06-1965
			DE	1570933 A1		05-02-1970
			FR	1437418 A		06-05-1966
			GB	1089700 A		01-11-1967
			NL	6415099 A		28-06-1965

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11739

**A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08F2/44 C08G85/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08F C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 94 18270 A (BLANCO GMBH & CO KG) 18. August 1994 (1994-08-18) Ansprüche 1-16	1-9
X	DE 15 70 933 A (MONSANTO CO.) 5. Februar 1970 (1970-02-05) Seite 6, Absatz 3 -Seite 7, Absatz 7 Beispiel 1 Ansprüche 1-17	1-16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalem Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

28. Februar 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/03/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siemens, T

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11739

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9418270	A	18-08-1994	DE	4304494 A1		18-08-1994
			AT	169322 T		15-08-1998
			DE	59406618 D1		10-09-1998
			WO	9418270 A1		18-08-1994
			EP	0683806 A1		29-11-1995
			ES	2121185 T3		16-11-1998
DE 1570933	A	05-02-1970	US	3344107 A		26-09-1967
			BE	657239 A		17-06-1965
			DE	1570933 A1		05-02-1970
			FR	1437418 A		06-05-1966
			GB	1089700 A		01-11-1967
			NL	6415099 A		28-06-1965